

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 58157934  
PUBLICATION DATE : 20-09-83

APPLICATION DATE : 13-03-82  
APPLICATION NUMBER : 57038884

APPLICANT : HITACHI METALS LTD;

INVENTOR : YAMAUCHI KIYOTAKA;

INT.CL. : C22C 19/03 C22C 14/00

TITLE : SHAPE MEMORY ALLOY

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a Ti-Ni type shape memory alloy having increased mechanical strength and enhanced restoring power by adding a specified percentage of Mo, V, Mn, Cr, Al or Sn to a Ti-Ni alloy.

CONSTITUTION: To a Ti-Ni alloy are added 1 or  $\geq 2$  kinds of elements selected from  $\leq 15\text{wt}\%$ , preferably 1~7wt% each of Mo, V, Nb, Ta, Zr and Hf,  $\leq 10\text{wt}\%$ , preferably 1~5wt% each of Mn, Cr, Si, Pb, Be, W and S, and  $\leq 8\text{wt}\%$ , preferably 1~5wt% each of Al and Sn. Thus, the restoring power can be enhanced to about 50~60kg/mm<sup>2</sup>.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭58—157934

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 C 19/03  
14/00

識別記号

庁内整理番号  
7821—4K  
6411—4K

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月20日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 形状記憶合金

⑮ 特 願 昭57—38884  
⑯ 出 願 昭57(1982)3月13日  
⑰ 発 明 者 中西寛紀  
熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属  
株式会社磁性材料研究所内

⑱ 発 明 者 山内清隆  
熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属  
株式会社磁性材料研究所内  
⑲ 出 願 人 日立金属株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目1  
番2号  
⑳ 代 理 人 弁理士 本間崇

明 細 書

発明の名称

形状記憶合金

特許請求の範囲

Ti—Ni 系合金に、15重量%以下のMo、V、Nb、Ta、Zr、Hf、10重量%以下のMn、Cr、Si、Pb、B、W、8重量%以下のAl、Snを、1種または2種以上含有せしめたことを特徴とする形状記憶合金。

発明の詳細な説明

本発明は、合金の機械的強度を増大させることにより、形状記憶効果を生ずる合金の回復力を向上させたTi—Ni系形状記憶合金に関するものである。

高温でC<sub>2</sub>C<sub>2</sub>型の体心立方構造をもち、熱弾性相のマルテンサイト変態を生ずる合金は殆んど形状記憶効果を示すことが知られており、これまでに、Ti—Ni合金およびTi—Ni—X (X=Fe、

Co、Cu)合金(以下Ti—Ni系合金と呼ぶ)をはじめとして、Cu—Zn—Al、Cu—Al—Ni、Cu—Zn—Au、Cu—Zn—Ga、Cu—Zn—Sn、Cu—Zn—Si、Cu—Sn、Au—Cd、Ag—Cd等の合金が見いだされている。

一般に、形状記憶合金は単結晶でないと形状記憶効果を示さないことが知られているが、Ti—Ni系合金は例外であり、多結晶形で形状記憶効果を有しており、極めて実用的であり、前記合金の中では最も広範囲な検討がなされているものである。

形状記憶効果は、低温でマルテンサイト状態にある材料を変形後加熱すると、その材料が変形前の元の形に戻るものであり、こうした効果を生ずる温度は通常、合金の逆変態開始温度(A<sub>s</sub>点)、逆変態終了温度(A<sub>f</sub>点)、マルテンサイト変態開始温度(M<sub>s</sub>点)、およびマルテンサイト変態終了温度(M<sub>f</sub>点)によって決定され、A<sub>s</sub>点において形状記憶効果が開始され、A<sub>f</sub>点で終了するものである。

この形状記憶効果を生ずる際の回復力は50～60  $\text{kg}/\text{mm}^2$  にも及ぶものであり、この回復力を種々の応用品へ利用する検討がなされている。

その応用の代表例に、形状記憶効果を低温度、および高温部において可逆的に繰り返し生じさせることを利用し、熱エネルギーを機械的エネルギーに変換したヒートエンジン等があるが、未だ十分な駆動性能が得られていないのが現状である。

こうした形状記憶効果を繰り返し生じさせることによる回復力を利用した応用品の性能を向上させる一つの方法として、形状記憶効果を生じる際の回復力を増大させることが考えられる。

この回復力は、形状記憶効果を生じさせる際の加工歪量によつて変化する、最適な加工歪量を把握しておく必要があることが知られているが、本発明者等は、回復力を向上させる方法として、形状記憶効果を劣化させることなく、機械的強度を増大させることを検討した。

その結果、Ti-Ni系合金に15%以下のMo、V、Nb、Ta、Zr、Hf、10%以下のMn、Cr、

Mn、Cr、Si、Pb、Be、WはTiに対して $\beta$ 相安定元素であるが、前記のMo、V、Nb、Ta、Zr、Hfに比べ固溶度が小さい。このため、含有量が10%を超えると異相を生じ、形状記憶効果を著しく劣化させる。なお、形状記憶回復力、回復率、加工性等の兼ね合いの点から、1～7%の範囲が好ましいが、より好ましくは、1～5%の範囲である。

Al、SnはTiに対して、 $\alpha$ 相（密六方構造）安定元素であり、 $\beta$ 相への固溶度は小さい。このため、8%を超えると異相を生じ、形状記憶効果を著しく劣化させる。なお、形状記憶回復力、回復率、加工性等の兼ね合いの点から、1～5%の範囲が好ましいが、より好ましくは1～4%の範囲である。

以下、本発明を実施例に基づき説明する。

第1表に示すような種々の合金をアルゴン中にてアーク溶融した後、1000℃にて1時間真空焼鈍を行つて均一化処理を施し、その後、700～800℃にて熱間スクエージングを行い3φの丸棒

Si、Pb、Be、W、8%以下のAl、Snを1種または2種以上含有せしめることが、非常に有益な効果をもたらす事を見いだしたものである。

本発明の形状記憶合金は、Ti-Ni系合金に、15重量%以下のMo、V、Nb、Ta、Zr、Hf、10重量%以下のMn、Cr、Si、Pb、Be、W、8重量%以下のAl、Snを、1種または2種以上含有せしめたことを特徴とするものである。

次に、本発明における添加元素の含有量の範囲の限定理由について述べる。

Mo、V、Nb、Ta、Zr、Hfは、Tiに対して $\beta$ 相（体心立方構造）安定元素であり、広範囲に固溶して合金を強化する。しかし、15%（重量%）以下同じ）を加えると機械的強度は増大するが、熱間および冷間加工性が劣化し、また、形状記憶効果を生ずる際の回復率の低下による回復力の低下を招く。

なお、形状記憶率、熱間および冷間加工性等の兼ね合いの点から、1～10%の範囲が好ましいが、より好ましくは1～7%の範囲である。

とした。この丸棒を更に700～800℃にて歪取り焼鈍を繰り返しながら、冷間伸張を行い、0.5φの細線に加工した。

次に、この細線を750℃にて1時間真空焼鈍を行い、その後、300℃にて1時間形状記憶処理を行い、真つすぐな細線を作製した。この真つすぐな細線に引張応力を加えることにより、5%の歪を付加した後、両端を固定し、100℃に加熱した。

このとき、形状記憶により、元の長さに戻るうとして、細線に引張応力が生ずるが、この応力の測定を行なつた。その結果を無添加材と比較して第1表に示す。

表 1

試 番	Ti	Ni	Mo	V	Nb	Ta	Zr	Hf	Mn	Cr	Si	Pb	B	W	A4Sn	引 張 力 (kgf/mm <sup>2</sup> )
1	45	55		5												40
2	48			5			2									58
3	51				2	2										53
4	50	5														53
5	50		3	2												60
6	50								5							62
7	51						3	1								58
8	53									1	1					55
9	52										3					50
10	52															51
11	52													3		59
12	52														3	55
13	53															54
14	50			2											2	53
15	51		2						2							59

特開昭58-157934(3)  
 図1表から本発明合金は、従来の合金に比べ、  
 優れた回復力を有していることが明らかである。

代理人 弁護士 本 関 兼